Über die neueren und neuesten Methoden des qualitativen und quantitativen Nachweises freier Salzsäure im Mageninhalt.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

MEDICIN UND CHIRURGIE

MIT ZUSTIMMUNG

DER MEDICINISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

am 29. April 1890

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH VERTHEIDIGEN WIRD

DER VERFASSER

Albert Meyer

aus Dessau.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. med. Hugo Dammholz.
- Cand. med. Erich Kallius.
- Dr. med. Leopold Kuttner.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0191

Seinem hochverehrten Lehrer

dem

Herrn Professor Dr. C. A. Ewald

in dankbarer Ergebenheit

gewidmet

vom

Verfasser.

Es vergeht kaum ein Monat, in dem nicht eine neue Abhandlung über die Diagnostik der Magenkrankheiten oder über den Chemismus des Magens veröffentlicht wird. Es könnte daher überflüssig erscheinen, wenn ich es unternehme, die beträchtliche Zahl der in dieses Gebiet fallenden Schriften um eine neue zu vermehren, dennoch glaube ich eine vorhandene Lücke durch meine Arbeit ausfüllen zu können, da in den letzten Jahren mehrere neue Reaktionen auf freie Salzsäure im Mageninhalt, qualitativ sowohl, wie quantitativ, angegeben worden sind, über deren Richtigkeit und Verwendbarkeit bis jetzt, so viel ich weiss, andere Angaben als die der Autoren selbst noch ausstehen. Ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Ewald und mit dessen gütiger Unterstützung im Laboratorium des Augusta-Hospitals in Berlin eine Reihe von eingehenden Untersuchungen auf freie Salzsäure im Mageninhalt nach den neueren und neuesten Methoden angestellt, deren Resultate mir im folgenden zu veröffentlichen gestattet sei.

Das Material zu meinen Versuchen lieferten die auf der inneren Abteilung des erwähnten Krankenhauses liegenden Patienten und wurde stets, soweit nicht selbst hergestellte Lösungen zu Kontrollversuchen nötig waren, das von Ewald[1]) angegebene Probefrühstück untersucht, das aus einer Semmel und einem Glase Wasser besteht; beides wird auf nüchternen Magen früh morgens genommen und nach einer Stunde mit Hülfe des Magenschlauches ausgepresst. Man erhält dann einen mehr oder weniger gut verdauten Speisebrei, entsprechend der Krankheit des betreffenden Patienten, dessen Filtrat zur Untersuchung verwendet wird.

Da ich im Anschluss an meine Arbeit der Frage, ob der praktische Arzt mehr als bisher bei Erkrankungen

[1]) Klinik der Verdauungskrankheiten. Bd. II. S. 18.

des Magens den Inhalt desselben untersuchen soll, näher treten will, so dürfte es der grösseren Vollständigkeit wegen am Platze sein, auch auf die älteren gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden auf freie Salzsäure unter Berücksichtigung der vorhandenen Litteratur mit wenigen Worten einzugehen.

Ich will dabei folgende Bemerkung vorausschicken. In den zahlreichen Discussionen über die Brauchbarkeit der verschiedenen Reagentien auf freie Salzsäure hat die Frage eine besondere Rolle gespielt ob die jeweilige Reaktion durch Zusatz von Salzen, Eiweiss, Peptonen oder weiteren Derivaten des Albumins aufgehoben bez. verdeckt wird. Derartige Angaben sind aber so allgemein ausgesprochen ohne jeden Wert, vielmehr kommt es darauf an in welchem Verhältnis die Stärke der jeweils vorliegenden Salzsäurelösung zu den etwa vorhandenen anderweitigen eben genannten Stoffen steht, welche alle mit der Salzsäure lockere, durch die hier in Betracht kommenden Reagentien nicht nachzuweisende Verbindungen eingehen, so dass erst der etwaige Überschuss der Säure nach Sättigung aller Verwandschaften zur Reaktion kommt. Je empfindlicher nun das Reagens ist, desto eher wird es geringe Mengen dieser freien Säure anzeigen d. h. desto mehr wird man von den genannten Stoffen zu einer bestimmten Säurelösung hinzufügen können ohne dass die Reaktion aufgehoben wird und umgekehrt, wie dies von Ewald (Klinik der Verdauungskrankheiten II, p. 25 u. 28) mit aller Schärfe auseinandergesetzt ist.

Von den zahlreichen Anilinfarbstoffen, welche durch Salzsäure eine Farbenveränderung eingehen, ist keiner so viel verwandt worden, wie das Methylanilinviolett, dessen praktischen Wert alle Autoren, welche sich damit beschäftigt haben, anerkennen. Es soll nämlich eine Lösung dieses Farbstoffes in einer Concentration von 0,025 % durch freie Salzsäure haltigen Magensaft gebläut werden, während sie beim Fehlen derselben unverändert violett bleibt. Bei physiologisch-chemischen Untersuchungen wurde dasselbe zuerst von Maly[2]) verwendet, später durch von den Velden[3]) für den kli-

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie I. 3. S. 189.
[3]) Deutsches Archiv f. klin. Med. XXIII. S. 373.

nischen Gebrauch empfohlen, welcher die Angabe daran knüpfte, dass man bei zweifelhaften Fällen die Probe zur Trockene abdampfen müsse. Uffelmann[4]), der das Reagens für ein sehr sicheres hält, erklärte aber, dass die Reaktion durch Anwesenheit von Peptonen und ungelösten Albuminaten gestört würde. Seine Angaben bestätigten die Untersuchungen Ewalds[5]) und Seemanns[6]); ersterer und Kietz[7]) sehen auch eine Beeinflussung durch phosphorsaure Salze. Weiter spricht sich Riegel[8]) für dasselbe aus, welcher nach zahlreichen von ihm selbst an Patienten auf der Giessener Klinik angestellten Untersuchungen wie schon früher von den Velden[9]) dem Methylviolett einen besonderen Wert beilegte und dasselbe namentlich auch in seinen Untersuchungen über das Fehlen der freien Salzsäure bei Carcinom verwendete. Die Brauchbarkeit dieses Reagens wurde jedoch von Cahn und v. Mering[10]) angezweifelt, indem sie durch ihre Untersuchungen einerseits feststellten, dass durch neutrale Lösungen der Chloride mit Methylanilinviolett Blaufärbung entstehe, andererseits durch eine geeignete Methode, deren ich weiter unten Erwähnung thun werde, nachwiesen, dass „bei Carcinoma ventriculi das Vorkommen von Salzsäure die Regel, das Fehlen eine Ausnahme ist“; und zwar handelte es sich dabei nicht um Spuren, sondern um Werte, die den normalen nahestehen oder sie erreichen. Dass aber auch bei anderen Erkrankungen des Magens die Methylviolettreaktion ausbleiben könne, zeigten Ewald[11]), Edinger[12]), Boas[13]), Klemperer[14]), Jaworsky und Glucinsky[15]), Honigmann und von Noorden[16]), und bestritten sämtlich

---

[4]) Deutsches Archiv f. klin. Med. XXVI. S. 434.
[5]) Zeitschrift für klin. Med. Bd. I. S. 621.
[6]) Zeitschrift für klin. Med. Bd. V. S. 272.
[7]) Beiträge zur Lehre von der Verdauung im Magen. Inaug.-Dissertation, Erlangen 1881.
[8]) Zeitschrift für klin. Med. Bd. XI. u. XII.
[9]) Deutsch. Archiv f. klin. Med. Bd. XXIII. u. XXV.
[10]) Deutsch. Archiv f. klin. Med. Bd. XXXIX.
[11]) Berl. klin. Woch. 1887. No. 30.
[12]) Berl. klin. Woch. 1880. S. 117.
[13]) Deutsch. med. Woch. 1887. No. 24—26.
[14]) Zeitschrift f. klin. Med. Bd. XIV.
[15]) Zeitschrift f. klin. Med. Bd. XI.
[16]) Zeitschrift f. klin. Med. Bd. XIII. p. 87.

die diagnostische Verwertbarkeit der Reaktion auf das Carcinom des Magens.

Ein zweiter Farbstoff, der ebenfalls sehr viel angewandt wird, das Tropäolin, förderte, als es zuerst von von den Velden[17]) empfohlen war, sehr verschiedene Resultate zu Tage, was dadurch bedingt war, dass es in sehr verschiedener Güte in den Handel gebracht wurde.

So verwarf es anfangs Uffelmann[18]) ganz und gar, änderte aber später seine Meinung über das Reagens, als von Schuchardt in Görlitz das Tropäolin OO hergestellt wurde. Um ein genaueres Resultat zu erzielen, empfahl er die Probe in einer Porzellanschale so vorzunehmen, dass man einige Tropfen einer concentrierten Lösung darin verteilt und nun vorsichtig den Magensaft tropfenweise hinzusetzt, wobei durch die Salzsäure eine violette Färbung hervorgerufen wird. Boas[19]) modifiziert dies dahin, dass er Magensaft und Reagens im Schälchen im Verhältnis von 2 : 1 vermischt und dann langsam erhitzt, wodurch bei Anwesenheit von freier Salzsäure ein violetter Spiegel entsteht. Weiterhin empfahl er[20]) auch schwedisches Filtrierpapier während einer Zeit von 24 Stunden in eine concentrierte Lösung zu legen, trocknen zu lassen und dann mit diesem so präparierten Papier die Probe vorzunehmen. Freie Salzsäure, auf das Papier gebracht, färbt dasselbe bräunlich. Jedoch auch für dieses Reagens zeigte Ewald[21]) die Beeinflussung durch Pepton und gelöste Albuminate.

Einer grossen Beliebtheit erfreut sich jetzt das Congorot, meist in der Form des Farbstoffpapiers angewandt, welches sich durch freie Salzsäure sehr intensiv bläut. Es wurde von v. Hösslin[22]) empfohlen, welcher, ebenso wie Riegel[23]), und seine Schüler Alt, Sticker, Kuhn, die grosse Brauchbarkeit des Reagens betonte und hervorhob, dass Milchsäure erst in einer Concentration von 1 % die Reaktion hervorrufe. Dem wider-

[17]) l. c.
[18]) l. c. S. 436.
[19]) Deutsche med. Woch. 1887. No. XXXIX.
[20]) Deutsche med. Woch. 1887. Nr. XIII. S. 852.
[21]) Deutsches Archiv f. klin. Med. Bd. XXVI. S. 436.
[22]) Münchn. med. Woch. 1886. No. 6.
[23]) Sammlung klin. Vortr. von Volkmann. No. 289.

spricht Boas[24]), dessen Untersuchungen das Resultat lieferten, dass Milchsäure auch in geringerer Menge die Blaufärbung des rothen Farbstoffes eintreten lasse, ausserdem aber Kochsalz, Pepton und Albuminate dieselbe beeinträchtigen, sogar ganz aufheben können.

Die nun folgenden Farbenreaktionen besitzen nur noch ein historisches Interesse, da sie sich als wenig brauchbar keiner grossen Verbreitung erfreuen. Das Malachitgrün, welches in 0,025 % Lösung blaugrün ist, wird durch Salzsäure smaragdgrün gefärbt. Es wurde von Köster[25]) in Upsala empfohlen.

Aus Prag bekamen wir von Kahler[26]) das Ultramarin, das durch verdünnte Säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und entfärbt wird. Der Publikation dieses neuen Reagens folgte bald eine zweite über denselben Gegenstand und die Anwendung des Zinksulfids — durch Kraus[27]), — welches in verdünnten Mineralsäuren ebenfalls unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich, dagegen in organischen Säuren unlöslich sein soll. Zinksulfid soll 0,0036 g HCl in 10 ccm Wasser nach kurzem, in 20 ccm Wasser nach längerem Erwärmen lösen.

Frankreich vermehrte die Zahl der Farbstoffreagentien durch das von Lannois[28]) empfohlene und von Lépine[29]) brauchbar befundene Brillantgrün, welches in sehr verdünnter Lösung blaugrün, durch Spuren von Salzsäure gelblich, durch grössere Mengen moosbraun gefärbt werden soll.

In Deutschland stellte Kruckenberg[30]) Versuche mit diesem Farbstoff an und kam zu dem Schluss, dass derselbe gänzlich unbrauchbar sei.

Jaksch[31]) empfahl das Smaragdgrün und Benzopurpurin 6 B. in wässriger Lösung, welch' ersteres durch verdünnte Salzsäure seine Farbe in gras- bis gelb-

---

[24]) l. c.
[25]) Läkarefören Forhandl. 1885. No. 5 u. 6.
[26]) Über die neuen Methoden zur Untersuchung des kranken Magens. Prag. med. Woch. 1887. No. 32.
[27]) Prager med. Woch. 1887. No. 52.
[28]) Revue de médecine. 1887. Nr. 5.
[29]) Soc. méd. des hopitaux de Paris. 1887.
[30]) Inaug.-Diss. Heidelberg. 1888.
[31]) Klin. Diagnostik innerer Krankheiten. Wien u. Leipzig. 1889.

grün verändert, während letzteres noch bei 0,39 mg Salzsäure aus dunkelrot in leicht violett übergeht. Organische Säuren geben erst in stärkerer Concentration und zwar eine mehr braunviolette Verfärbung, die beim Schütteln mit Äther verschwindet, während die durch Salzsäure hervorgerufene Reaktion bleibt.

Das salzsaure Rosanilin (Fuchsin) erprobte von den Velden[32]), fand es aber ebenso wie Uffelmann[33]), Ewald[34]) und Haas[35]) ungenügend.

Eine Reihe von Versuchen stellte letzterer ferner mit dem Methylorange an, welches dem Tropäolin sehr verwandt ist und auch dieselben Resultate wie dieses liefert.

Die Anilinfarbstoffreaktionen erreichen hiermit ihr Ende und wir kommen zu einer zweiten Reihe von Reagentien auf freie Salzsäure im Mageninhalt, nämlich den Pflanzenfarbstofflösungen, auf die Uffelmann[36]) zuerst hinwies. Er benutzte den Farbstoff des Bordeauxweines in Alkohol-Ätherlösung und erhielt, indem er auf 0,5 ccm Rotwein 3 ccm 90% Alkohol und 3 ccm Äther nahm, eine farblose Flüssigkeit, die durch Salzsäure rosarot gefärbt wird. Milch- und Buttersäure sollen dieselbe Wirkung hervorbringen, auf Zusatz von Äther verschwindet letztere aber wieder, während die durch Salzsäure hervorgerufene Farbe bei derselben Behandlung bestehen bleibt.

Ebenso scharf soll die Reaktion mit dem Saft der Heidelbeeren in alkoholischer Lösung und mit dem Extrakt der Malvenblätter sein.

Von letztgenannten drei Reagentien hat man auch Versuche mit Farbstoffpapieren angestellt, doch haben sie alle den Nachteil, dass sie frisch bereitet sein müssen und längeres Aufbewahren derselben ihre Wirkung abschwächt oder gar aufhebt, infolge dessen sie für die praktische Verwendbarkeit unbequem und unbrauchbar sind.

---

[32]) l. c. S. 374.
[33]) l. c. S. 434.
[34]) l. c. S. 620.
[35]) Inaug.-Diss. München. 1888.
[36]) Zeitschrift f. klin. Med. Bd. VIII.

Zu einem wenig befriedigenden Resultat kam Haas[37]) mit wässriger Eosin- und Fluoresceïnlösung. Ersterer zeigt im durchfallenden Licht eine schöne rote Farbe, während es im auffallenden Licht grüngelblich fluoresciert. „Durch Zusatz ganz geringer Spuren freier Salzsäure verschwindet diese Fluorescenz und das Eosin wird in Form eines roten Niederschlages ausgeschieden, während sich die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt.“ Entfärbung und Niederschlag verhindern aber die Anwesenheit von Eiweiss, grösserer Mengen von Pepton und phosphorsauren Salzen.

Weniger Beeinflussung durch diese Stoffe erleidet nach Haas' Beobachtungen das Fluoresceïn, dessen Fluorescenz ebenfalls durch Säure aufgehoben wird, während ein Niederschlag bei diesem Reagens nicht entsteht.

Es erübrigt nun noch, von älteren Reagentien auf freie Salzsäure die Mohrsche und Günzburgsche Reaktion zu erwähnen.

Die erstere besteht darin, dass in einer 10procent. Lösung von Rhodankalium und essigsaurem Eisen durch Salzsäure eine Umsetzung in pfirsich- bis braunrotes Rhodaneisen erfolgt. Die Reaktion stören erst grössere Mengen von Albuminaten, während Salze und organische Säuren ohne Einfluss bleiben.

Reoch modifizierte diese Probe dahin, dass er statt des essigsauren Eisens weinsaures Natriumeisenoxyd nahm, ohne damit etwas Besseres einzuführen. Mit beiden Reagentien hat man Filtrierpapier getränkt, dessen Empfindlichkeit aber durch Zersetzung bald leidet, weswegen es als ziemlich unbrauchbar bezeichnet werden kann.

Alle bisher genannten Reagentien übertrifft an Genauigkeit das von Günzburg[38]) im Jahre 1887 veröffentlichte, das nach einer Reihe von sehr günstig ausgefallenen Versuchen, die Ewald[39]) anstellte, sich schnell wegen seiner Sicherheit den ersten Platz unter den qualitativen Methoden auf freie Salzsäure im Mageninhalt errang. Weitere Untersuchungen von Haas[40]), Rei-

---

[37]) l. c. S. 23 u. ff.
[38]) Centralblatt f. klin. Med. 1887. No. 40.
[39]) Deutsche med. Woch. 1887. No. 46. (Verh. d. Ver. f. inn. Med.)
[40]) l. c. S. 23.

schauer[41]), Kruckenberg[42]), Schäffer[43]) bestätigten Günzburgs Angaben, während Klemperer[44]) nach seinen Versuchen fand, „dass es kaum einen wesentlichen Vorzug vor dem Methylanilinviolett habe".

Man bereitet das Reagens aus:

Phloroglucin	2,0
Vanillin	1,0
Alcohol absol.	30,0

und bringt davon einige Tropfen in ein Porzellanschälchen, setzt ebenso viel Tropfen Magensaft hinzu und verdampft ohne zu kochen unter langsamem Erhitzen die Flüssigkeit. Bei Anwesenheit freier Säure entsteht dann ein schöner rosaroter Spiegel. Concentrierte Salzsäurelösungen erzeugen die Farbenveränderung ohne Erhitzen. Ein wesentlicher Vorteil beim Gebrauche dieses Reagens besteht darin, dass es einerseits nicht unbedingt nötig ist, den Mageninhalt zu filtrieren, andererseits aber die Probe eine sehr grosse Empfindlichkeit besitzt und sich gegen organische Säuren vollkommen negativ verhält. Das Reagens hat schnell die verdiente Anerkennung gefunden und wird jetzt allgemein statt des früher beliebten Methylviolett, Tropäolin etc. angewandt.

Dem letztgenannten Reagens vollkommen ebenbürtig ist die von Boas[45]) vor ca. 2 Jahren veröffentlichte Methode, mit Hülfe des Resorcins auf freie Salzsäure im Mageninhalt zu prüfen.

Der genannte Autor geht von der Betrachtung aus, dass bei Lösung einer geringen Menge chemisch reinen Resorcins in mehr oder weniger concentrierter Salzsäure unter Erhitzen dieser Flüssigkeit bei Gegenwart von Rohrzucker eine pfirsich- bis purpurrote Färbung auftritt, die beim Erkalten noch zunimmt. Setzt man einen Überschuss von Kalilauge hinzu, so soll die rote Farbe in eine gelbe übergehen. Ein der Salzsäure ähnliches Verhalten sollen Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure zeigen.

Die genannte Reaktion soll bei einer stark verdünnten

[41]) l. c. S. 11.
[42]) l. c. S. 15.
[43]) Zeitschrift f. klin. Med. Bd. XV. 1 u. 2. S. 162.
[44]) l. c. S. 1.
[45]) Centralblatt f. klin. Med. Bd. IX. No. 45.

Mineralsäure ausbleiben, jedoch wieder eintreten, wenn man wenige Tropfen derselben mit Rohrzucker und Resorcin im Porzellanschälchen langsam verdampft. Der beim Eindampfen entstehende Spiegel wird zinnoberrot und beim Erkalten leicht bräunlich. Die organischen Säuren, wie Milch-, Butter- und Essigsäure, sowie saure Eiweissverbindungen haben auf die Reaktion keinen Einfluss.

Zur Prüfung auf freie Salzsäure im Mageninhalt empfiehlt Boas folgende Lösung des Resorcins:

Resorcin. resubl.	5,0
Sacch.	3,0
Spir. dilut. ad	100,0

Obgleich meistenteils in dem nach einem Probefrühstück entnommenen Mageninhalt so viel Maltose und Traubenzucker vorhanden ist, dass der Zusatz des Zuckers überflüssig wäre, so ist es dennoch zweckmässig denselben hinzuzufügen, da man leicht in die Lage kommen kann, einmal einen kohlehydratfreien Mageninhalt untersuchen zu müssen. Ich habe eine ganze Reihe von vergleichenden Versuchen, ich weise auf das weiter unten zu erwähnende quantitative Verfahren von Mintz hin, mit dem Günzburgschen und Boasschen Reagens angestellt und bin zu denselben Resultaten wie Boas gekommen.

Nach meinen Erfahrungen ist die Resorcinprobe ebenso sicher und zuverlässig, wie die mit dem Phloroglucin-Vanillin, sie tritt ein, wenn diese positiv ausfällt und bleibt aus, wenn uns das Günzburgsche Reagens keine Salzsäure mehr anzeigt.

Zweimal konnte Boas eine grössere Empfindlichkeit seines Reagens gegenüber dem anderen bemerken, ich habe dies bei meinen Versuchen, die sich auf ca. 80 beziffern, niemals finden können. In Übereinstimmung befinde ich mich mit dem Autor, wenn er für seine Probe eine subtilere Behandlung, als das Günzburgsche Reagens bedingt, in Anspruch nimmt. Man darf das Porzellanschälchen, in dem sich 4—5 Tropfen Magensaft und 2—3 Tropfen von der genannten Resorcinlösung befinden, nur sehr wenig erhitzen und muss dasselbe häufig abkühlen, um eine genügende Reaktion zu erzielen. Sehr leicht kann man ein negatives Resultat durch zu schnelles Erhitzen oder Überhitzen erhalten, indem dann

durch Verbrennen der organischen Substanzen, darunter besonders des Zuckers, durch eine braune Verkohlung die Farbenreaktion verdeckt wird.

Boas giebt ferner noch zwei Modifikationen seiner Methode an, deren erste darin besteht, dass man ein Stück Fliesspapier in den betreffenden Mageninhalt taucht und dann ein bis zwei Tropfen Resorcinlösung hinzufügt und über einer kleinen Flamme erhitzt: die Anwesenheit der Säure kennzeichnet sich dann durch eine violette, bei weiterem Erhitzen ziegelrote Verfärbung, die auf Zusatz von Äther nicht weicht. Die Versuche, die ich mit dieser Abänderung angestellt habe, fielen ebenfalls günstig aus, dennoch halte ich die zuerst genannte Methode bei weitem für praktischer und leichter ausführbar.

Lässt man schliesslich einige Minuten, ehe man das Probefrühstück, welches der Patient genommen hat, aushebert, denselben etwas Resorcin nehmen, — Boas empfiehlt zu diesem Zweck Gelatinekapseln mit 0,2 Resorcin und 0,1 Saccharum, — so kann man nach Entnahme des Mageninhalts leicht den Nachweis der Säure führen. Meine Erfahrungen hierüber beschränken sich nur auf einige Fälle, sie fielen im Sinne der Angabe aus, doch glaube ich mit Recht sagen zu können, dass man durch diese Modifikation keinen Vorteil erzielt, da man weder Zeit spart, noch auch sonst die Probe genauer ausfällt.

Beeinflussungen der Resorcinprobe durch Salze, Peptone oder saure Salze habe ich durch oft wiederholte Versuche festzustellen mich bemüht, jedoch stets das Resultat bekommen, dass die Reaktion bei Berücksichtigung der oben erwähnten Verhältnisse durch keine dieser Stoffe behindert wird.

Es ist demnach das Boassche Reagens dem Günzburgschen vollkommen an die Seite zu stellen und kann es dasselbe in jeder Hinsicht ersetzen. Nicht unerwähnt mag es bleiben, dass es sich im Preise ungefähr 3mal so billig stellt als das Phloroglucin-Vanillin.

Ehe ich auf die Methoden, quantitativ die freie Salzsäure im Mageninhalt nachzuweisen, eingehe, sei es mir gestattet, in tabellarischer Übersicht[46]) kurz die untere Grenze der gebräuchlichsten Reagentien anzugeben.

[46]) Ewald, l. c. S. 37.

Es weisen noch freie Säure nach:

Methylanilinviolett	0,24 ‰	HCl	Die Reaktion wird auch durch organische Säuren hervorgerufen.
Tropäolin	0,3 ‰	„	
Congo	0,1 ‰	„	
Mohrsches Reagens	1,0 ‰	„	Die Reaktion wird nicht durch organische Säuren hervorgerufen.
Günzburg's „	0,05 ‰	„	
Boas' „	0,05 ‰	„	

Die Unzulänglichkeit der Methylanilinviolettreaktion liessen Cahn und von Mering[47]) nach neuen Verfahren forschen; Versuche mit Chinin, welches angewandt worden war von Rabuteau[48]), der den Mageninhalt mit diesem Stoff verdampfte, mit Amylalkohol extrahierte, wieder eindampfte, das gebildete salzsaure Chinin mit Chloroform auszog und das Chlor bestimmte, fielen nicht befriedigend aus, indem das Chinin auch die neutralen Chloride zu zerlegen und zu binden im stande war. Cahn und Mering sahen sich deshalb nach anderen Agentien um und fanden nach längerem Suchen als brauchbar das frischgefällte Cinchonin, welches „die Chloride nur spurenweise zerlegt und die Salzsäure fest genug bindet, um eine genügende Abtrennung zu gestatten".

Den Versuch selbst stellten sie folgendermassen an: „Es werden durch Destillation die flüchtigen Säuren und durch Ausschüttelung mit Äther die Milchsäure entfernt: dann wird bei gelinder Temperatur mit überschüssigem Cinchonin bis zur neutralen Reaktion digeriert, die ganze Masse mit Chloroform in einen Scheidetrichter gespült und 4—5 Mal mit je 200 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Nach der dritten Ausschüttelung wird etwas neues Cinchonin zugesetzt. In Chloroform sind die im Magen vorhandenen Chloride KCl, NaCl, NH_4Cl, $CaCl_2$ absolut unlöslich, so dass nur das aus der Salzsäure gebildete salzsaure Cinchonin und der Überschuss des Reagens aufgenommen werden. Die Löslichkeit dieser in Chloroform ist so gross, dass in dem 4. oder 5. Auszug nur noch geringe Mengen gefunden werden. Die vereinigten Chloroformauszüge werden abdestilliert, der Rückstand in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Salpetersäure

---

[47]) Die Säuren des gesunden und kranken Magens. Deutsches Archiv f. klin. Med. Bd. 39.

[48]) Comptes rendus. T. 80.

angesäuert, mit Silbernitrat gefällt, das Chlorsilber gewogen und daraus die Salzsäure berechnet."

Einen kleinen Fehler geben die Autoren bei diesem Verfahren zu, indem nämlich die sauren Phosphate mit Cinchonin sich zu phosphorsaurem Cinchonin umbilden und dies sich in geringen Mengen mit den vorhandenen Chloriden zu salzsaurem Chinchonin umsetzt. Der Fehler soll nach Cahn und von Mering sehr gering sein. Ferner entsteht aber noch ein zweiter Fehler dadurch, dass die Salzsäure sehr leicht durch Peptone und Albumine gebunden wird, infolge dessen wird bei dem besprochenen Verfahren weniger HCl nachgewiesen, als thatsächlich vorhanden war. Controllversuche mit künstlich bereitetem Mageninhalt haben den Beweis hierfür geliefert.

Eine etwas einfachere Methode, als die eben genannte, schlagen die Autoren ausserdem noch vor, indem sie die Salzsäure durch Titration zu bestimmen suchen. Sie entfernen durch Destillation die Fettsäuren und durch wiederholtes Ausschütteln mit grossen Quantitäten Äther auch die Milchsäure, so dass der Rest, falls er noch sauer ist, nur durch eine anorganische Säure, nämlich Salzsäure, bedingt sein kann. Durch Titrieren mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bestimmen sie jedesmal die Menge der betreffenden Säuren und nehmen das Resultat der Titration des Restes für den Wert der im Magensaft enthaltenen Salzsäure.

Befindet sich nun im Rest wirklich nur freie HCl? Das haben Cahn und von Mering nicht bewiesen, es kann ja ebenso gut wenigstens teilweise an Albuminate gebundene Salzsäure, also ein sauer reagierendes Acidalbuminat oder Pepton, vorhanden sein.

Ewald und Wolff[49]) sind zuerst dieser Frage näher getreten. Sie entfernten aus der Versuchsflüssigkeit, wie Cahn und von Mering angegeben, die Fett- und Milchsäuren und prüften die Acidität des Restes mittelst der Anilinfarbstoffe. Wandten sie nun dieselbe Probe auf Controllflüssigkeiten an, die den berechneten Salzsäuregehalt hatten, so fiel zu wiederholten Malen die Reaktion

[49]) Wolff und Ewald. Über das Fehlen der freien Salzsäure im Mageninhalt. Berl. klin. Woch. Nr. 20. 1887.

viel intensiver aus, wodurch die Frage gelöst zu sein scheint, dass jener Rest nicht allein durch freie Salzsäure sauer ist. Zu demselben Resultat kamen Honigmann und von Noorden (l. c.) auf einem anderen Wege, indem sie zeigten, dass man unter Umständen (beim Carsinom) dem sauer reagierenden Rückstand des Mageninhaltes noch beträchtliche Mengen Salzsäure zusetzen kann, ohne eine Reaktion auf freie Salzsäue zu erhalten.

Es machte sich daher der Mangel einer guten, sicheren und dabei einfachen Methode des quantitativen Nachweises der Salzsäure, und zwar sowohl der sog. freien als der überhaupt abgesonderten fest oder locker gebundenen Salzsäure, immer mehr und mehr geltend und von den verschiedensten Seiten ist es versucht worden, diesen Mangel zu beseitigen. Ich nenne die Namen Sjöqvist, Leo, Mintz und Hoffmann, deren Verfahren ich sämtlich auf ihre praktische Verwendbarkeit geprüft habe; es sei mir gestattet, im folgenden meine Erfahrungen über dieselben klarzulegen und im Anschluss daran noch zwei französische Forscher zu erwähnen, die ebenfalls einem quantitativen Salzsäurenachweis ihren Namen gegeben haben.

Von allen bis jetzt bekannt gewordenen Methoden der quantitativen Bestimmung ist entschieden die beste die von John Sjöqvist[50]) im Jahre 1888 veröffentlichte, die er nach einer Idee des Professor Mörner in Stockholm ausgearbeitet hat. Er wurde dazu veranlasst durch die Unzulänglichkeiten eines von Seemann[51]) angegebenen Verfahrens, welcher ein bestimmtes Quantum Mageninhalt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge neutralisiert, die Flüssigkeit eindampft, einäschert und dann durch Titrierung mit einer Säure das vorhandene Alkali bestimmt. Die Salzsäure wird hierauf aus dem Unterschiede des zugesetzten Alkalis und der Säure berechnet. Jedoch erhielt Sjöqvist stets zu hohe Werte, obgleich er die Gründe hierfür nicht bestimmt anzugeben vermag.

Sein Verfahren beruht darauf, dass beim Eindampfen von Mageninhalt mit Baryumcarbonat die freien Säuren

[50]) Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XIII. 1 u. 2. Eine neue Methode, freie Salzsäure im Mageninhalt quantitativ zu bestimmen.

[51]) Über das Vorhandensein freier Salzsäure im Magen. Zeitschr. f. klin. Med. Bd. V.

in die Baryumsalze derselben übergeführt werden. Bei der nun folgenden Veraschung bleibt das Chlorbaryum unverändert, während die organischen Säuren zu Baryumcarbonat verbrannt werden. Durch Extraktion mit Wasser kann man das Chlor in demselben lösen, während das Baryumcarbonat fast unlöslich ist. Auf diese Weise erhält man das Chlor in einem Zustande, in dem man es leicht durch Wägen bestimmen kann.

Um aber dem immerhin unbequemen Verfahren des Wägens aus dem Wege zu gehen, konstruierte sich Sjöqvist eine Titrationsmethode, mit der es leicht ist, die Salzsäure zu bestimmen, indem er einer vorhandenen Angabe von Mohr[52]) folgte. Setzt man nämlich zu einer Auflösung eines Baryumsalzes eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali, „so entsteht ein gelblicher, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure löslicher Niederschlag von chromsaurem Baryt". Mohr titriert nun in ammoniakalischer Flüssigkeit und er lässt die gelbe Farbe, welche beim Vorhandensein des geringsten Chromatüberschusses entsteht, als Indikator dienen. Sind Kalksalze vorhanden, so werden sie bei diesem Verfahren mit titriert. Sjöqvist wandte deshalb als Indikator das von Dr. C. Wurster als Reagens auf Ozon gebrauchte Tetramethylparaphenylendiaminpapier[53]) an und titrierte in essigsäurehaltiger Lösung, indem das doppeltchromsaure Kali in essigsaurer Flüssigkeit genügend oxydierend wirkt, um die blaue Färbung des Tetrapapiers hervorzurufen. Sjöqvist versetzte weiter die Flüssigkeit mit einem Drittel bis Viertel ihres Volumens Weingeist, um die Ausfällung zu befördern, und machte dieselbe durch einige Cubikcentimeter einer Lösung von 10% Natriumacetat + 10% Essigsäure essigsauer, „teils um die Ausfällung des chromsauren Kalks zu verhindern, teils um der Bildung freier Salzsäure vorzubeugen". Man titriert nun mit doppeltchromsaurer Lösung, deren Stärke man kennt, so lange deutlich ein Niederschlag entsteht und dieser sich vermehrt. Kann man letzteres nicht mehr unterscheiden, so bedient man sich des Tetrapapiers, taucht es in die Flüssigkeit und legt es auf eine Glas-

[52]) Lehrb. der chemisch-analytischen Titriermethode. 1878.
[53]) Aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz.

scheibe mit weisser Unterlage; wenige Sekunden genügen, wenn eine hinreichende Menge Chromat hinzugesetzt ist, um dem Papier an der Stelle, wo es mit der Flüssigkeit in Berührung gekommen ist, eine deutliche blaue Färbung zu geben.

Da Sjöqvist anfangs kein Tetrapapier hatte, bediente er sich zur Aushülfe folgender Methode. Wenn ihm die Endreaktion eingetreten zu sein schien, entnahm er der Flüssigkeit einen Tropfen mit einem Glasstabe, liess ihn auf vierfach gefaltetes Filtrierpapier fallen, entfaltete das Papier und brachte auf die Stelle, wo sich die entnommene Flüssigkeit zuletzt durchgesogen hatte, einen Tropfen einer 10% Silbernitratlösung; er hielt hierauf das Papier gegen das Licht und bekam, falls die Endreaktion schon da war, an der Stelle, wo beide Tropfen aufeinander gekommen waren, eine schwache Gelbfärbung; war dies nicht der Fall, setzte er eine neue Menge Chromat hinzu und wiederholte das Experiment bis Gelbfärbung des Tropfens auf dem Filter durch Arg. nitr.-Lösung eintrat. Die Herausnahme einiger Tropfen aus der Flüssigkeit soll dem Resultat keinen Abbruch thun.

Zur Titrierung hatte sich Sjöqvist eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali hergestellt, welche in einem Cubikcentimeter 8,16 mg $K_2 Cr_2 O_7$ enthielt und welche der HCl in einer Menge von 4,05 mg entsprach.

Für den Versuch selbst giebt Sjöqvist folgende Anleitung: „Von dem filtrierten Mageninhalte, dessen Salzsäuregehalt bestimmt werden soll, werden in eine kleine Platin- oder Silberschale 10 ccm abgemessen, mit einer Messerspitze reinen, chlorfreien, kohlensauren Baryts, welcher immer in einem kleinen Überschusse zugesetzt werden muss, versetzt und hiermit auf dem Wasserbade oder über einer kleinen Spiritusflamme zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wird verkohlt und einige Minuten gelinde geglüht — vollständige Einäscherung ist nicht nötig. Zur erkalteten Kohle werden etwa 10 ccm Wasser zugesetzt, worauf man mit einem an dem einen Ende abgeplatteten Glasstabe oder einem ähnlichen Gegenstand die Kohle fein zerreibt und im Kochen extrahiert. Man filtriert durch ein kleines Filtrum, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis man etwa 50 ccm Filtrat hat,

welches dann mit einem Drittel oder Viertel seines Volumens Weingeist und 3—4 ccm von der essigsäurehaltigen Natriumacetatlösung versetzt wird. Jetzt titriert man mit der obigen Chromatlösung. Wenn z. B. 4 ccm der Chromatlösung zugesetzt sind, findet sich in dem Mageninhalte $4 \cdot 4{,}05 = 16{,}2$ mg HCl. Um direkt die Procentzahl zu erhalten, multipliziert man die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter mit der Menge HCl, in Centigramm ausgedrückt, welche 1 Cubikcentimeter der Chromatlösung entspricht und dividiert dann mit der Anzahl in Arbeit genommener Cubikcentimeter des Mageninhaltes, in welchem Falle also $\frac{4 \cdot 0{,}405}{10} = 0{,}162\%$ HCl.

Bei meinen Versuchen habe ich mich genau nach den oben genannten Vorschriften gerichtet. Ich benutzte einen Platintiegel, dampfte stets 10 ccm Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und titrierte später mit einer Lösung von $K_2 Cr_2 O_7$, in welcher jeder Cubikcentimeter 7,739 mg doppeltchromsaures Kali enthielt und 3,65 mg HCl entsprach. Als Indikator diente mir das von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogene Tetramethylparaphenylendiaminpapier. Sjöqvists Modifikation mit Arg. nitr.-Lösung habe ich nicht erprobt, da der Autor selbst sie nur für eine Aushülfe hält, falls man das Tetrapapier nicht zur Hand hat.

Ehe ich an die Untersuchung von Magensäften ging, stellte ich mir Controllösungen her, die teils reine Salzsäure, teils auch Milchsäure enthielten; die Versuche, die ich mit diesen Lösungen anstellte, fielen befriedigend aus; erst in der dritten Decimalstelle entstand eine kleine Differenz mit der berechneten ursprünglichen Menge von HCl, wie sie Sjöqvist bei seinen Versuchen ebenfalls erhielt. Die gleichzeitig vorhandene Milchsäure hat auf die Methode gar keinen Einfluss, ebenso wie ein Versuch mit reiner Milchsäure, ohne jeden Zusatz von Salzsäure, insofern negativ ausfiel, als nach Zusatz weniger Tropfen der Chromatlösung die Endreaktion und damit auch die Bläuung des Tetrapapiers eintrat.

Ich erhielt mit den Controllösungen folgende Resultate:

1.	10 ccm	enthaltend	36,5 mg HCl (0,365 %)	ergaben	36,31 mg HCl (0,363 %)
2.	10 -	-	25,55 - - (0,255 %)	-	25,1 - - (0,251 %)
3.	10 -	-	18,25 - - (0,1825 %)	-	18,07 - - (0,181 %)
4.	10 -	-	10,95 - - (0,109 %)	-	10,98 - - (0,109 %)
5.	10 -	-	7,30 - - (0,070 %)	-	7,60 - - (0,076 %)
6.	10 -	-	3,65 - - (0,036 %)	-	3,46 - - (0,035 %)
7.	10 -	-	0,365 % HCl 0,25 % $C_3H_6O_3$	-	0,365 %
8.	10 -	-	0,1825 % HCl 0,25 % $C_3H_6O_3$	-	0,183 %
9.	10 -	-	2,0 % $C_3H_6O_3$		0 %

Ich schliesse daran sogleich eine Übersicht über die Anwendung der Methode auf Magensäfte:

No.	Name	Ges.-Acidität %	Ges.-Acidität auf NHO berechnet	% Gehalt an HCl nach Sj.	Berechn. % Gehalt an HCl	Milchsäure	Bemerkungen
1.	W-t	48	0,192	0,069	0,175	reichl.	Probefrühstück
2.	B-tz	78	0,312	0,208	0,285	0	-
3.	H-n	64	0,256	0,098	0,224	0	-
4.	R-l	77	0,308	0,229	0,281	0	-
5.	L-k	—	—	0	—	—	Reagiert mit bl. Lakmuspapier nicht sauer
6.	P-tsch	8	0,032	0	0,029	0	Probefrühstück
7.	V-k	3	0,012	0	0,011	0	Erbrochenes
8.	id.	84	0,336	0,076	0,307	0	Probefrühstück
9.	Sp-l	3	0,012	0	0,011	+	-
10.	N-s	74	0,296	0,222	0,270	0	-
11.	M-r	76	0,304	0,259	0,277	0	-
12.	F-g	71	0,284	0,248	0,259	0	-
13.	B-n	70	0,280	0,197	0,255	0	-
14.	N-m	34	0,136	0,047	0,124	+	-
15.	Pn-r	50	0,200	0,029	0,183	reichl.	-
16.	St-k	87	0,348	0,284	0,317	0	-
17.	M-r	32	0,128	0,076	0,117	0	-
18.	G-l	18	0,072	0	0,065	Spur	-
19.	A-r	44	0,176	0,033	0,161	+	-
20.	H-r	63	0,252	0,179	0,229	0	-
21.	W-n	46	0,184	0,070	0,168	0	-
22.	L-l	13	0,052	0,042	0,047	+	Erbrochenes

Aus diesen beiden Tabellen erhellt zur Genüge, dass das Sjöqvistsche Verfahren mit ziemlicher Genauigkeit uns über die Mengen der Salzsäure aufklärt, die in einem Mageninhalt sich befindet.

Dass der HCl-Gehalt sich nur in wenigen Fällen über 0,2 % erhebt, liegt daran, dass stets nur Magensaft von Patienten untersucht wurde, die das von mir im Anfang dieser Arbeit erwähnte Probefrühstück, keine

Probemahlzeit zu sich genommen hatten. Bekanntlich steht aber der Säuregehalt in einem bestimmten Verhältnis zur Menge der aufgenommenen Nahrung, und zwar so, dass das Maximum der Säureproduktion bei reichlicherer Kost etwas höher liegt, als bei geringerer. (0,2—0,33 % gegen 0,15—0,2 %)[54]).

In der vierten Rubrik des zweiten Verzeichnisses habe ich die Berechnung der freien Salzsäure aus der Gesamtacidität vorgenommen, um den Beweis zu liefern, dass dieselbe absolut unbrauchbar ist und gar keinen praktischen Wert hat. Bekanntlich erhält man sie durch Multiplikation des Wertes der Gesamtacidität mit 0,00365. Wir sehen aus der Tabelle, dass durch diese Berechnung in allen Fällen zu hohe Werte für HCl gewonnen werden, die bei einigen sogar schon in der ersten Decimalstelle mit den durch Sjöqvist gewonnenen Resultaten differieren.

Bei den Versuchen 5, 6, 7, 9 und 18 trat sogleich nach Hinzufügen der ersten Tropfen Chromatlösung die Endreaktion auf und kann ich deshalb behaupten, dass dieser Magensaft keine freie Salzsäure enthielt. In den genannten Fällen erklärt das Vorhandensein von Milchsäure (nachgewiesen durch Uffelmanns Eisenchlorid-Carbolreaktion) die hohe Gesamtacidität.

Was die Einwirkung von Peptonen, Salzen und sauren Salzen anbetrifft, so habe ich mich durch Versuche überzeugt, dass durch keine dieser genannten Stoffe eine Beeinflussung des Resultates sich erzielen lässt; erst in sehr grosser Menge, wie sie im Magensaft des Menschen nie vorkommt, sah ich eine Verminderung des HCl-Gehaltes. Einige Versuche mögen hier folgen: Die erste Rubrik giebt den ursprünglichen Salzsäuregehalt eines Mageninhaltes an, wie ich ihn ohne Zusatz eines der genannten Stoffe durch Sjöqvist erhielt, während in der zweiten das Filtrat desselben Magensaftes mit Pepton etc. versetzt, der Methode unterworfen wurde:

[54]) C. A. Ewald. C. c. II. S. 21.

1.	W-t	0,069 %	0,042 %	Mit grossen Mengen salzfreien Peptons versetzt.
2.	B-tz	0,208 %	0,080 %	
3.	R-l	0,229 %	0,229 %	Mit einer Messerspitze salzfreien Peptons versetzt.
4.	Idem	0,229 %	0,229 %	Mit einer Messerspitze Kochsalz versetzt.
5.	B-n	0,197 %	0,197 %	Mit einer Messerspitze salzfreien Peptons versetzt.
6.	M-r	0,076 %	0,076 %	Mit einer Messerspitze sauren phosphorsauren Kaliums versetzt.
7.	H-r	0,179 %	0,179 %	
8.	Pn-r	0,029 %	0,029 %	Enthält reichlich Milchsäure. Mit einer Messerspitze Kochsalz versetzt.

Diesen letzten Versuch stellte ich an, weil Sjöqvist durch einen ähnlichen (er nahm 10 ccm einer 0,9 % Milchsäure- und 1 % Kochsalzlösung) einer eventuellen Behauptung, dass freie Milchsäure und anwesendes Kochsalz sich so umsetzen könnten, dass freie Salzsäure entstehen kann, entgegentreten wollte. Beide Versuche haben gezeigt, dass dieser Fall nicht eintritt.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass sich die Chromatlösung, gut zugekorkt, Monate lang unverändert erhalten hat.

Die Güte der Sjöqvistschen Methode anerkennend, glaubte von Jaksch[55]) dennoch sie in einigen Punkten verbessern und vervollständigen zu können. Er betonte, dass man das Verfahren in einem von Salzsäuredämpfen freien Raume vornehmen müsse, er schlug ferner vor, um zu vermeiden, dass das Baryumcarbonat, welches vollkommen chlorfrei sein müsse, in allzu grossem Überschusse zugesetzt würde, die Versuchsflüssigkeit oder den Magensaft mit einem Tropfen neutraler Lakmustinktur zu versetzen und dann so lange den kohlensauren Baryt hinzuzusetzen, bis das Gemenge nicht mehr rot erschiene, schliesslich, was die Hauptsache ist, hielt er die Titrationsmethode mit Chromat für nicht genau genug, sondern will an seine Stelle die Wägung des Chlorbaryums gesetzt wissen.

Dass Salzsäuredämpfe bei Anwendung des Verfahrens auf das Resultat von Einfluss sein können, gebe ich zu

---

[55]) Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft. Aus den Sitzungsberichten der Kais. Akad. der Wissensch. i. Wien. Mat.-naturwissenschaftliche Klasse. Bd. XCVIII. Abt. III.

und habe ich mich stets zu verhindern bemüht, dass in dem Laboratorium, in dem ich meine Versuche vornahm, während der Zeit, in der dieselben stattfanden mit Salzsäure gearbeitet wurde.

Mit dem Zusatz des Baryumcarbonats braucht man nicht so ängstlich zu sein, ein kleiner Überschuss soll nach Sjöqvist vorhanden sein, und wenn man auf die Methode eingearbeitet ist, wird man auch stets nach dem Ausfall einer qualitativen Probe beurteilen können, wieviel man hinzusetzen darf.

Wenn aber von Jaksch die Titrierungsmethode verwirft und dafür das Chlorbaryum als schwefelsauren Baryt wägen will, ein Verfahren, das seit langem als sicher, aber sehr umständlich bekannt, von Chemikern stets angewandt wird, so verkennt er damit ganz und gar die Absicht Sjöqvists, der die Umständlichkeit des Wägens grade umgehen will, wie er selbst am Anfang seiner Arbeit sagt[56]), und sich deshalb die Titrierungsmethode ausarbeitete. Er wollte dem praktischen Arzt ein Verfahren an die Hand geben, mit dem fast absolut richtige Werte erhalten werden können und hat seinen Zweck auch vollkommen erreicht.

Hierzu kommt noch, dass man zu einem vollständigen Versuch nach Sjöqvist alles in allem ca. 90 Minuten braucht, ohne dabei, während des Eindampfens, stets beschäftigt zu sein: diese Zeit dürfte sich wohl verdoppeln, wenn man, um den Vorschlag von von Jaksch zur Ausführung zu bringen, das Filter wägt, filtriert, das Filter trocknet und wieder wägt, ganz abgesehen davon, dass eine sehr genaue Wage mit mindestens $^1/_{10}$ mg-Gewichten dazu gehört. Dass das Baryumcarbonat chlorfrei sein muss, und darauf hin auch bei längerem Gebrauch von Zeit zu Zeit untersucht werden muss, ist wohl als selbstverständlich anzunehmen.

Da das Verfahren nach Sjöqvist ziemlich viel Zeit erfordert und dem Verfasser etwas umständlich zu sein schien, so hat Leo[57]) eine Methode ausgearbeitet, nach welcher man die freie Salzsäure im Mageninhalt quali-

[56]) l. c. „Es galt daher, das Baryum nach einer bequemeren Methode als mit der Wage zu bestimmen."

[57]) Eine neue Methode zur Säurebestimmung im Mageninhalt. Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1889. No. 21. S. 1.

tativ, sowie quantitativ nachzuweisen im stande sein soll. Er legt seinem Verfahren die Betrachtung zu Grunde: „Wenn man eine Lösung von saurem, phosphorsaurem Kalium oder Natrium mit trocknem, gepulvertem Calciumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so findet keine nennenswerte Einwirkung beider Salze statt. Blaues Lakmuspapier wird durch die vom $CaCO_3$ abfiltrierte Lösung ebenso gerötet, wie durch die ursprüngliche Lösung des sauren Phosphates, und wenn man die Lösung vor und nach dem Behandeln mit $CaCO_3$ mittelst Normallauge titriert, so weichen die gefundenen Zahlen bei dem Kalisalze gar nicht und bei dem Natronsalze nur in ganz geringem Masse von einander ab. Im Gegensatze hierzu wird bekanntlich die Lösung irgend einer freien Säure, also z. B. der HCl und Milchsäure, durch $CaCO_3$ sofort in der Kälte neutralisiert."

Als ich es unternahm, durch eine Reihe von Versuchen diese Methode auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen, fiel es mir auf, dass ich immer und immer wieder meine Versuche nicht mit den Erfahrungen Leos in Einklang bringen konnte. Beim Zusammenbringen von trocknem, gepulvertem Calciumcarbonat mit saurem, phosphorsaurem Kalium fand ich stets, dass die Acidität nach Zusatz des erstgenannten Agens erheblich vermindert wurde und auch die Titration beider Lösungen in erheblichem Masse von einander abwich. Da ich die Schuld auf meine Chemikalien schob, verschaffte ich mir solche aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz. Zu meinem Erstaunen blieben die Resultate dieselben. Setzte ich zu der Lösung von saurem, phosphorsaurem Kalium eine beliebige Menge des ganz trocknen gepulverten Calciumcarbonats und filtrierte die Flüssigkeit, so wurde blaues Lakmuspapier viel weniger gebläut, als durch die ursprüngliche Lösung.

Titrierte ich gleiche Mengen beider Lösungen, so variierte der Unterschied bei 10 ccm zwischen 0,2 im Minimum und 0,7 im Maximum $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, was auf 100 ccm berechnet einen Unterschied von 2 bis 7 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ergiebt. Gleiche Werte erhielt ich niemals, ebenso wie ich trotz sehr oft wiederholter Versuche niemals eine gleichmässige Rötung des blauen Lakmuspapiers erzielen konnte.

Da meine Versuche mich nicht von der Richtigkeit der Grundlage, auf der Leo seine Methode aufbaut, überzeugen konnten, so habe ich eine weitere Beschäftigung mit diesem Verfahren aufgegeben.

Es soll nun zur ferneren Besprechung das von Mintz[58]) in Warschau erst im vorigen Jahre bekannt gegebene Verfahren gelangen. Er geht bei demselben von dem Standpunkt aus, dass, wenn wir eine genaue und konstante Grenze für ein qualitatives Reagens auf freie Salzsäure haben, wir aus dem Ausbleiben der Verfärbung beim Titrieren des Mageninhaltes mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge einen Schluss auf die Menge der freien Salzsäure in dem betreffenden Magensaft ziehen können. Er wählte hierzu das Günzburgsche Reagens, füllte zur Feststellung der untersten Grenze desselben einen Cylinder mit 100 ccm destillierten Wassers und titrierte nun dazu aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normalsalzsäure, bis einige Tropfen dieser Lösung mit dem Phloroglucin-Vanillin im Porzellanschälchen die bekannten roten Streifen gaben. Seine Angabe lautet weiter: „Nach oft wiederholten Versuchen habe ich die Grenze für 100 ccm Aqua auf 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure festgestellt, was 0,0036 NCl p. C. oder 0,036 p. M. entspricht. (Die Empfindlichkeit des Günzburgschen Reagens wird im allgemeinen auf 0,05 p. M. angegeben.) Wenn wir nun $^9/_{10}$ ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure auf 100 ccm destillierten Wassers hinzufügen, so tritt mit Günzburg keine Reaktion auf.

Kennt man genau die Grenze der Reagens, so ist es leicht, im beliebigen Mageninhalt den quantitativen Nachweis der freien Säure zu liefern. Nehmen wir an, dass wir einen Mageninhalt von 60 Gesamtacidität haben, titrieren wir 10 ccm dieses Mageninhalts mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, so lange bis die Reaktion mit Günzburg ausbleibt. Wenn die Reaktion beispielsweise nach Hinzufügung von 1,6 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ausbleibt ($^{16}/_{100}$), während sie nach Hinzufügung von 1,5 $^1/_{10}$ Normalnatronlauge positiv ausfällt, so wird die freie Säure $15 + 1 = 16$ betragen."

[58]) Wiener klin. Wochenschrift. 1889. Nr. 20. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalt.

Bestätigen kann ich die Richtigkeit des im ersten Abschnitt Gesagten. Fügt man zu 100 ccm destillierten Wassers $^{9}/_{10}$ ccm $^{1}/_{10}$ Normalsalzsäure, so erhält man keine Reaktion mit Phloroglucin-Vanillin, während dieselbe sofort auftritt, wenn man noch $^{1}/_{10}$ ccm der Normallösung hinzufügt. Leider hat Mintz die mit seiner Methode gemachten Versuche mit Kontrolllösungen und Magensäften nicht veröffentlicht, die meinen sind wenig günstig ausgefallen. Ich erhielt folgende Resultate mit selbst bereiteten Lösungen:

1.	Eine Lösung von 0,1825 % HCl	ergab 0,1715 % HCl;	es waren verbraucht 45 + 1
2.	- - - 0,455 %	- - 0,0438 %	- - - - 10 + 1
3.	- - - 0,0365 %	- - 0,029 %	- - - - 7 + 1
4.	- - - 0,1825 % HCl + 0,125 % $C_3H_6O_3$	- 0,1715 %	- - - - 45 + 1
5.	- - - 0,09 % HCl + 0,125 % $C_3H_6O_3$	- 0,0876 %	- - - - 22 + 1
6.	- - - 0,07 % HCl + 0,125 % $C_3H_6O_3$	- 0,051 %	- - - - 13 + 1
7.	- - - 0,0365 % HCl + 0,125 % $C_3H_6O_3$	- 0,0279 %	- - - - 4 + 1

Ein Blick auf die Tabelle zeigt uns, dass sämtliche Versuche zu geringe Resultate liefern. Woher kommt das? Ich erkläre es mir durch den Verlust an Flüssigkeit, welchen die in Arbeit genommenen 10 ccm erleiden. Man entnimmt ja mehrmals einige Tropfen, um mit Phloroglucin-Vanillin zu prüfen. Bei den Kontrollversuchen ist die Differenz noch nicht so gross, wie bei den Versuchen mit Magensäften. Dort weiss man ungefähr, wie viel Normallauge man zur Versuchsflüssigkeit hinzufügen kann, da man die Menge der Salzsäure, die in derselben enthalten ist, kennt; hat man aber einen Magensaft, dessen Salzsäuregehalt nicht bekannt ist, dann muss man viel öfter einige Tropfen zur Probe mit Günzburg entnehmen und das Resultat wird dadurch immer ungenauer. Einen zweiten Fehler sehe ich darin, dass Mintz die Menge freier Salzsäure, die in der betreffenden Flüssigkeit noch enthalten ist, nach dem Ausbleiben der Günzburgschen Reaktion zu niedrig schätzt. Alle Untersucher sind darüber einig, dass die untere Grenze der Phloroglucin-Vanillinreaktion bei 0,05 p. M. liegt, und wenn Mintz diese Grenze bei einer reinen Lösung von destilliertem Wasser und Salzsäure bei

0,036 p. M. gefunden hat, so ist damit doch nicht bewiesen, dass dies auch bei Magensäften der Fall sein muss. Ich glaube deshalb behaupten zu können, dass man beim Verfahren von Mintz dem richtigen Resultat etwas näher kommt, wenn man statt einen Cubikcentimeter zu der Menge der Cubikcentimeter, die man verbraucht hat, bis das Günzburgsche Reagens zum letzten Male positiv ausfällt, etwas mehr hinzuaddiert.

In der nun folgenden Tabelle, in der ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit Magensäften mitteilen will, ist in der ersten Rubrik die Gesamtacidität, in der zweiten dieselbe auf Na H O berechnet, in der dritten die Menge der verbrauchten Cubikcentimeter +1 und in der vierten die Berechnung dieser verbrauchten Menge auf H Cl angegeben nach der Formel:

In einem ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ist 0,004 Na H O enthalten, 1 gr Na H O 0,9125 gr H Cl entspricht.

Dann entspricht 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge 0,004 . 0,9125 = 0,00365 gr H Cl.

In der letzten Rubrik endlich ist, soweit der Magensaft reichte, die freie Salzsäure auch nach Sjöqvist bestimmt.

N. Name.	Ges.-Ac.	Dieselbe auf Na H O berechnet	Zahl der nach Mintz verbrauchten ccm	Dieselben auf H Cl berechnet	H Cl-Gehalt nach Sjöqvist
1 St—s.	75	0,300	50	0,232	
2 H—r.	60	0,240	19	0,119	
3 B—tz.	78	0,312	38	0,188	0,208%
4 K—n.	64	0,256	30	0,159	
5 R—l.	78	0,312	39	0,192	0,229%
6 N—s.	74	0,296	39	0,192	0,222%
7 M—r.	76	0,304	48	0,225	0,259%
8 F—g.	71	0,284	22	0,130	0,248%
9 B—n.	70	0,280	22	0,130	0,197%
10 M—r.	32	0,128	20	0,123	
11 St—w.	63	0,252	19	0,119	

Alle diese Versuche ergaben, soweit ich sie durch Sjöqvist kontrollieren konnte, ein bei weitem geringeres Resultat, als ich mit diesem Verfahren erhielt. Es kann ja auch nicht anders sein. Titrierte ich z. B. nach

Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn 10 ccm eines Magensaftes weiter, nachdem die Günzburgsche Reaktion schon negativ ausgefallen war und neutralisierte auch die anderen im Mageninhalt enthaltenen Säuren, so habe ich im Verbrauch an Normallauge mit der schon vorher bestimmten Gesamtacidität grosse Differenzen bekommen; ich hatte eine Säuremenge verloren, die in den einzelnen Fällen ein Minus von 0,1—0,8 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge auf 10 ccm Flüssigkeit ergaben, also auf 100 ccm zwischen 1 und 8 ccm Normallauge weniger verbraucht, als zu einer gleichen Menge desselben Magensaftes, der nicht zu einem Versuch nach Mintz gebraucht worden war. Dass an dem Verlust sämtliche Säuren in gleicher Weise beteiligt sind, ist klar.

Ich halte daher die Mintzsche Methode nur dann für empfehlenswert, wenn es nicht darauf ankommt, eine genaue Bestimmung zu machen, sondern wenn ein annäherndes Resultat genügt.

Mintz versucht aber auch mittelst Titration Salzsäure in einem Mageninhalt nachzuweisen, der mit Günzburg keine Reaktion mehr giebt. Er bedient sich zu diesem Zweck der $^1/_{10}$ Normalsalzsäure, von der er so lange hinzufügt, bis die Phloroglucin-Vanillinreaktion positiv ausfällt. Wenn wir z. B. $^7/_{10}$ $^1/_{10}$ Normalsalzsäure auf 100 ccm Mageninhalt zu diesem Zwecke verbrauchen, so folgt daraus, dass die in dem betreffenden Mageninhalte anwesende freie Salzsäure sich auf $1 - ^7/_{10} = 0{,}3$ Acidität beläuft, oder berechnet $0{,}0036 : 0{,}3 = 0{,}001\ \%$.

Unter Zugrundelegung des oben erwähnten Versuches, zu 100 ccm Aqua 1 ccm Normalsäure hinzuzufügen und dann die Reaktion mit Günzburg auftreten zu sehen, dürfte man also auch beim Mageninhalt niemals nötig haben, mehr als 1 ccm Säure hinzuzusetzen.

Bei meinen Versuchen ist es mir nicht ein einziges Mal gelungen, auch nur annähernd einen richtigen Wert zu erreichen. Bei neun Versuchen, die ich mit Magensäften anstellte, verbrauchte ich nacheinander, um 10 ccm Magensaft so anzusäuern, dass Günzburgs Reaktion auftrat: 0,7; 0,75; 2,25; 2,3; 0,5; 1,2; 1,2; 1,3 und 0,9 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. Wie ist das nun zu erklären? Ich muss dazu auf die Untersuchungen von

Honigmann und von Noorden[59]) zurückgreifen, welche durch zahlreiche Versuche an carcinomatösen Magensäften, bei denen Salzsäure nicht nachweisbar war, nachwiesen, dass hinzugefügte Salzsäure zu einem grossen Teil gebunden würde. Sie fügten beträchtliche Mengen Salzsäure dem Magensaft bei und trotzdem bekamen sie keine Reaktion. Nachuntersuchungen fanden durch Klemperer[60]) und von Pfungen[61]) statt; letzterer fasst das Ergebnis seiner Untersuchungen in den Sätzen zusammen:

„Viele Nahrungsmittel sind im hohen Grade fähig, freie Salzsäure zu binden, so dass hohe Salzsäuremengen hinzugesetzt werden müssen, ehe Reaktion auf freie Salzsäure mit Günzburgs Reagens auftritt.

Dieselbe Eigenschaft besitzen chemisch rein dargestellte Eiweisskörper, Fibrin, Pepton, basisch phosphorsaurer Kalk."

Mintz hat einen ähnlichen Versuch angestellt, ohne den richtigen Schluss aus dem Ergebnis zu ziehen. Er bereitete sich eine Lösung von 10^0_0 Eiweiss (22 gr Alb. ovi auf 220 gr aqua), um nachzuweisen, dass die an Albumine gebundene Salzsäure keine Reaktion mit Günzburg gäbe; zu dieser Lösung fügte er $^1/_{10}$ Normalsalzsäure so lange hinzu, bis die Reaktion mit Günzburg auftrat. Er verbrauchte 15 ccm Normalsäure. Trotzdem ihm durch diesen Versuch die Bindung der freien Salzsäure durch Albumen zur Evidenz bewiesen wurde, scheint er nicht daran gedacht zu haben, dass die Eiweissstoffe des Magensaftes dieselbe Wirkung wie Eiereiweiss haben könnten.

Diese Untersuchungen erklären uns zur Genüge, dass die zweite Methode von Mintz in reaktionslosen Magensäften, durch Titrierung mit Salzsäure letztere zu bestimmen, als eine vollkommen verfehlte zu betrachten ist.

Hoffmann[62]) begründete seine Methode darauf, dass der Rohrzucker, wenn er in wässriger Lösung mit irgend welcher Säure zusammengebracht wird, Wasser

[59]) l. c. S. 87.
[60]) l. c. S. 3.
[61]) l. c. S. 32.
[62]) Erkennung und Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalt. Centralblatt für klin. Med. 1889. No. 46.

aufnimmt und in Dextrose und Lävulose zerfällt. Dabei ändert sich sein optisches Drehungsvermögen sehr stark, so dass man mit Hülfe des Polarisationsapparates die Grösse dieser Drehung zu den verschiedenen Zeiten genau bestimmen kann. Von den Mineralsäuren soll die Salzsäure am stärksten wirken, die organischen Säuren sollen dagegen einen so geringen Einfluss auf den Rohrzucker ausüben, dass nach einigen Stunden ihre Wirkung aufgehoben ist, falls sie nicht in sehr starker Concentration vorhanden waren. Es soll in diesem Falle eine geringe Änderung der Rohrzuckerlösung stattfinden. Die Menge der organischen Säuren jedoch, die im Mageninhalt vorkommen, sollen, ganz bedeutungslos sein. Um zu kontrollieren, ob in dem betreffenden Magensaft nicht noch rechtsdrehende Substanzen vorhanden sind, die durch die Salzsäure verändert werden könnten, stellt Hoffmann zum Vergleich neben der ersten Mischung reinen Magensaft auf und bestimmt seine Drehung am Anfang und am Ende des Processes. Wärme befördert den Vorgang und es ist deshalb zweckmässig, die Flüssigkeiten in einen Wärmofen zu stellen.

Da man sich auch denken kann, dass Fermente vorhanden seien, die ähnlich wie die Salzsäure wirken und diese vertäuschen könnten, fügt der Autor in einem dritten Gefäss zur Magensaft-Rohrzuckerlösung noch etwas essigsaures Natron, genügend, um die vorhandene Salzsäure zu binden. Es darf sich auch hier die Drehungszahl bei der ersten und zweiten Untersuchung nicht ändern. Nach Hoffmann sind diese beiden Fehlerquellen nur sehr selten, und fiel die erste bei ihm nur in einem einzigen Falle sehr stark ins Gewicht.

Den Versuch selbst stellte er folgendermassen an.

„Es werden vier gleiche Fläschchen bereitet, das eine enthält eine bekannte Menge Rohrzucker und Salzsäure. Das zweite dieselbe Menge Rohrzucker und Magensaft, das dritte reinen Magensaft, das vierte Magensaft, Rohrzucker und essigsaures Natron, die Drehung aller vier Mengen wird bestimmt, dann stehen sie einige Stunden in der Wärme, zum Schluss wird die Drehung wieder bestimmt.

Z. B. es wurde ein Magensaft von 1,05 und eine

Rohrzuckerlösung von 11,55 Drehung genommen und folgende Fläschchen aufgestellt:

1. Mit 10 ccm Zuckerlösung, 10 ccm Magensaft, dreht + 6,3.

2. Mit 10 ccm Zuckerlösung, 7 ccm Wasser, 3 ccm einer halb normalen Salzsäure = 0,05475 HCl, dreht + 5,77.

3. Mit 20 ccm reinem Magensaft, dreht + 1,05.

4. Mit 9 ccm Magensaft, 9 ccm Zuckerlösung, 2 ccm einer 10% Lösung von Natr. acet., dreht + 5,65.

Die Fläschchen standen 4 Stunden in einem mit Wasser von 60° gefüllten Topfe, der mit Filz überzogen war und vor Abkühlung möglichst geschützt (in Ermangelung eines Thermostaten that diese einfache Vorrichtung alle gewünschten Dienste).

Am Schlusse des Versuchs dreht 1. + 4,5; 2. — 0,5; 3. + 0,1; 4. + 5,6.

Die Rechnung findet nun statt nach der Formel $l \cdot a - l(a - x) = C$. a ist die ursprüngliche Zuckermenge, x die am Ende des Versuches umgewandelte. Da hier mit der Drehungszahl gerechnet wird, so muss ich also für a den ganzen Umfang der Polarisation setzen, welchen die genommene Menge Rohrzucker unter dem Einfluss der Salzsäure überhaupt durchlaufen kann. Man findet nun aber die Grenze, bis zu welcher die Drehung überhaupt abnehmen kann (und welche auf negativer Seite liegt), wenn man die ursprüngliche Drehung mit 0,4416 für 0° multipliziert, für jeden Grad mehr ist diese Zahl um 0,00506 kleiner zu nehmen. Die Berechnung in diesem Falle war mit der Zahl 0,34 anzustellen. Es findet sich für Flasche:

1	2
a = 7,73	a = 7,73
x = 1,8	x = 6,27
lg a = 0,88818	lg a = 0,88818
lg (a — x) = 0,77306	lg (a — x) = 0,16435
C = 0,11514	C = 0,7238

also 0,05475 HCl wirken $\frac{0,7238}{0,1151}$ = 6,3 mal so stark als der angewandte Magensaft, d. h. derselbe enthält 0,0085 physiologisch wirksame Salzsäure."

Ich habe mich bei meinen Versuchen genau nach

den Vorschriften Hoffmanns gehalten. Ich bediente mich jedoch des Wärmofens statt des Topfes mit heissem Wasser, liess darin meine Reagensgläschen stets 4 Stunden stehen bei einer anhaltenden Wärme von 60 Grad, und bestimmte vor und nach dieser Zeit die Drehung bei gleicher Temperatur der Flüssigkeit. Die Zahl a, die ursprüngliche Zuckermenge, erhalte ich in dem oben angegebenen Falle auf folgende Weise: Die ursprüngliche Drehung der Rohrzuckerlösung war 11,55. Mit den gleichen Mengen Magensaft verdünnt, bleibt die Drehung noch 5,77; sie kann durch die Salzsäure abnehmen bis $-5{,}775 \times 0{,}34 = -1{,}9639$. Die Gesamtabnahme kann demnach von $5{,}77 - 1{,}96 = 7{,}73$ betragen.

Die Controllösungen im dritten und vierten Gläschen ergaben meist dieselben Werte bei der ersten und zweiten Drehung, und war die Differenz nie grösser als 0,3, ein Fehler, der sehr leicht durch den Polarisationsapparat bedingt sein kann.

Nach einigen misslungenen Versuchen bekam ich folgende mit Sjöqvist verglichene Resultate:

No.	Name	Hoffmann	Sjöqvist
1	K — e	0,051 % HCl	0,057 % HCl
2	B — tz	0,203 % „	0,208 % „
3	H — r	0,224 % „	0,229 % „
4	L — l	0,06 % „	0,047 % „
5	B — n	0,190 % „	0,197 % „

Das Ergebnis der Versuche ist, wie die Tabelle zeigt, ein befriedigendes. Die Differenzen, die zwischen den Resultaten nach Hoffmann und Sjöqvist vorhanden sind, sind meiner Meinung nach dadurch veranlasst worden, dass ich nicht genügend auf das Polarisationsverfahren eingearbeitet war und bin ich fest überzeugt, dass ich bei längerer Anwendung desselben noch genauere Werte erzielt hätte.

Nach meinen Versuchen kann ich die Methode als brauchbar und gute Resultate liefernd empfehlen; ob sie sich aber einbürgern wird, bezweifle ich, da sie zu langwierig, umständlich und schwer auszuführen ist, ganz abgesehen davon, dass sie das Vorhandensein eines Laboratoriums bedingt.

Man kann volle 6 Stunden auf den Versuch von Anfang bis zu Ende rechnen, und da wir durch Sjöq-

vist in den Stand gesetzt sind, in höchstens einem Drittel dieser Zeit ebenso genaue Resultate zu erzielen, so wird wohl in den meisten Fällen der Praktiker diesem Verfahren den Vorzug geben.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, die Methoden zweier französischer Forscher, Bourget und Hayem-Winter, der Vollständigkeit wegen anzuführen. Leider erlaubte es meine Zeit nicht mehr, auch sie auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen.

Der erste Autor[63]) schickt seinem quantitativen Verfahren ein qualitatives voraus. Er fügt zum Magensaft einige Tropfen einer 0,1% Pikrinsäurelösung, durch die bei Anwesenheit von Peptonen sich ein mehr oder weniger reichlicher Niederschlag bilden soll, der sich beim Erhitzen sowohl wie beim Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure wieder löst. Darauf bedient er sich des Günzburgschen Reagens, welches, wie bekannt, positiv ausfällt, wenn noch freie Säure vorhanden ist, und es fällt negativ aus, wenn die ganze Säure an Albumine gebunden ist. Magensäfte, die nur Milch- oder andere organische Säuren enthalten, sollen die Pikrinsäurereaktion nicht geben oder vielmehr, es soll sich der Niederschlag, falls er sich durch Albuminate bildet, weder durch Erhitzen noch durch Salpetersäure lösen, es soll sich vielmehr eine noch stärkere Coagulation durch diese Manipulation zeigen.

Zum quantitativen Verfahren, welches sich eng an das von Sjöqvist anschliesst, verwendet Bourget den durch Ausheberung erhaltenen Magensaft, sowie das durch Expression des Magens erhaltene Spülwasser. Er lässt so lange Wasser durch den Magenschlauch fliessen, bis dasselbe zurückkehrend keine saure Reaktion mehr zeigt; von dieser Flüssigkeit, Magensaft und Spülwasser, nimmt er eine beliebig abgemessene Menge, mischt sie mit reinem, chlorfreiem Baryumcarbonat, verdampft, verascht und verkohlt sie, damit die Baryumsalze der organischen Säuren vernichtet werden und nur das Chlorbaryum übrig bleibt.

Hierauf extrahiert er mit kochendem Wasser, wie wir es beim Sjöqvistschen Verfahren ebenfalls gesehen

---

[63]) Archiv de Méd. exp. et d'anat. path. 1889. pag. 444.

haben. Das Ende des Auswaschens ist eingetreten, wenn einige Tropfen des Filtrats bei Schwefelsäurezusatz keinen Niederschlag mehr zeigen. Ist dies nicht mehr der Fall, hört er mit dem Auslaugen auf und setzt zu dem erhaltenen Filtrat eine genügende Menge concentrierter Sodalösung (1:3) und erzielt dadurch einen Niederschlag von Baryumcarbonat. Dieser Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit destilliertem Wasser so lange bespült, bis letzteres keine alkalische Reaktion mit Lakmuspapier giebt.

Niederschlag und Filter bringt man hierauf in einen auf 100 ccm geaichten Ballon und fügt 10 ccm einer 1% HCl-Lösung hinzu. Durch tüchtiges Durcheinanderschütteln sucht man den Filter vollständig freizumachen, dann füllt man den Ballon wieder bis zum Aichungsstrich. Nach nochmaliger Filtration füllt man 10 ccm des Filtrats in ein kleines Filter ab, fügt 3—4 Tropfen einer 1% Phenolphtaleïnlösung hinzu und titriert mit einer Normallauge. (Statt des Phenolphtaleïn kann man auch blaues und rotes Lakmuspapier anwenden, doch zeigt dies nicht so genau das Ende der Neutralisation.) Das Resultat zeigt die Menge Salzsäure an, die in der zum Experiment genommenen Quantität vorhanden war, und durch Multiplikation erhält man die Gesamtmenge der Salzsäure. Um das Verhältnis der organischen Säuren zu erkennen, genügt es, die gefundene Salzsäuremenge von dem Totalsäuregehalt, den man bei Beginn der Untersuchung festgestellt hat, abzuziehen.

Leider stehen mir, wie ich schon oben erwähnte, keine eigenen Versuche über die Genauigkeit der Methode zur Verfügung, doch hat es den Anschein, als ob dieselbe gute und sichere Resultate liefere. Allerdings ist das Verfahren bedeutend umständlicher als das von Sjöqvist. Dadurch, dass Bourget den Magen so lange ausspült, bis das Spülwasser keine saure Reaktion mehr zeigt und auch dies mit in seine Untersuchung zieht, wird ihm ein Einblick in die absolute Menge der vorhandenen freien Säure gewährt, der für manchen Untersucher von Nutzen sein kann.

Fast ebenso umständlich scheint Winter[64]) bei

---

[64]) Bulletin médical 1. décembre 1889.

seiner Methode zu verfahren, die er nach Angabe von Hayem ausgearbeitet hat. Dem filtrierten Magensaft entnimmt er 3×5 ccm und bringt jede dieser Portionen in einen Platintiegel. Den Inhalt des ersten trocknet er im Wärmofen bei 100 Grad aus und glüht vorsichtig bis zur Veraschung. Nach dem Erkalten fügt er destilliertes Wasser und etwas Salpetersäure hinzu, kocht, neutralisiert die Lösung durch Natr. carbon., filtriert und bestimmt das Chlor mit Hülfe einer 10% Silbernitratlösung bei Gegenwart von neutralem, chromsaurem Kali. Man soll auf diese Weise sehr genaue Resultate erzielen.

Die aus der ersten Portion (a) erhaltene Zahl zeigt den Gesamtchlorgehalt des Magensaftes an.

Die zweite Menge (b) setzt Winter einer einstündigen Verdampfung aus, darauf fügt er ihr im Überschuss Sodalösung hinzu, verdampft von neuem und vollendet wie bei a. Die durch b gelieferte Zahl soll den ganzen Chlorgehalt anzeigen weniger dem durch die Verdampfung verlorenen, d. h. weniger der freien H Cl a—b = freie H Cl.

Sobald die Menge c eingetrocknet ist, fängt man an, sie vorsichtig ohne irgend eine Zuthat zu veraschen. Doch darf man hierbei die Temperatur nicht allzu sehr erhöhen. Winter bedient sich, um letzteres zu vermeiden, eines sehr tiefen Tiegels, bei dem die Flamme nur den unteren Teil erwärmen kann. Der obere Teil ist durch einen Metallring geschützt. Wenn die Kohle gut trocken und zerreiblich ist, vollendet man den Versuch wie oben. Die gefundene Zahl zeigt das Chlor der festen Verbindungen an.

B—c zeigt also das während der Veraschung verloren gegangene und im Filter zurückgehaltene Chlor an, nämlich das mit organischen Stoffen und dem Ammoniak verbundene.

Zahlreiche Proben, die Winter mit seiner Methode anstellte, liessen sie ihm brauchbar erscheinen.

Auch über dieses Verfahren kann ich leider kein eigenes Urteil abgeben, da ich keine Versuche damit anstellen konnte.

Ich bin am Schlusse meiner Arbeit angelangt und will, wie ich es mir eingangs derselben vorgenommen habe, noch die Frage zu erörtern versuchen, ob die Untersuchung des Mageninhaltes dem praktischen Arzt

Schwierigkeiten bereiten kann. Diese Frage muss ich entschieden verneinen. Um den Beweis für meine Behauptung zu liefern, muss ich allerdings ein Gebiet berühren, das nicht direkt in den Rahmen dieser Arbeit gehört, nämlich das über die Anwendung des Magenschlauches zur Erlangung des Magensaftes. Ausserhalb der Krankenhäuser und einiger Polikliniken ist dieselbe eine sehr beschränkte, denn es giebt nur sehr wenig praktische Ärzte, die ausgiebigen Gebrauch von der Einführung der Magensonde machen. Forschen wir nach den Gründen, so treten uns hauptsächlich zwei Ansichten entgegen: Die einen halten die Untersuchung des Mageninhaltes für überflüssig, die anderen glauben bei der Einführung des Schlauches auf Widerstand bei den Patienten zu stossen. Dass letztere sich weigerten, die Manipulation mit sich vornehmen zu lassen, habe ich nur in sehr wenigen Fällen gesehen, trotz der grossen Zahl von Magenkranken, die die Poliklinik des Augustahospitals im Laufe eines Jahres besuchten, und bei denen in den allermeisten Fällen die Untersuchung des Mageninhaltes nach Expression mittelst des Schlauches vorgenommen wurde. Ich stimme darin überein mit Lenhartz, der in seiner vor kurzem[65]) veröffentlichten Abhandlung ca. 900 Expressionen bei Privat- und poliklinischen Patienten machte, und bei denen Weigerungen seitens der Kranken zu den allergrössten Seltenheiten gehörten. Derselbe Autor betont auch noch die Ungefährlichkeit des Verfahrens; in 5—8 Fällen waren Schleimhautpartikelchen abgestossen und hatte eine geringe Blutung stattgefunden, die aber weder zu subjektiven noch objektiven Beschwerden führte.

Was die Ansicht anlangt, die Untersuchung des Mageninhaltes sei überflüssig, so muss ich die Unzulässlichkeit dieser Behauptung aus wissenschaftlichen Gründen bestreiten. Es ist unbedingt nötig, bei Patienten, die über Magenbeschwerden klagen, den Schlauch einzuführen, denn man kann nur durch ihn eine sichere Diagnose stellen; der entnommene Magensaft giebt uns Aufschluss über die Funktionsfähigkeit und Verdauungskraft, über

---

[65]) Beitrag zur modernen Diagnostik der Magenkrankheiten. Deutsch. med. Woch. 1890. No. 6 u. 7.

Sub- und Hyperacidität des Organs; über seine Grössenverhältnisse, seine Lage und seine Beziehungen zu den Nachbarorganen erfahren wir Näheres, wenn wir mit der Einführung des Schlauches die Aufblähung verbinden; das Alles ist für die Differentialdiagnose entschieden von grosser Wichtigkeit. Schliesslich wird auch die Therapie, wenn auch nur in bescheidenerem Masse, beeinflusst. Wir können im gegebenen Falle unser Heilverfahren durch Magenausspülungen unterstützen, die entschieden zu den wichtigsten therapeutischen Hülfsmitteln gehören, welche uns zu Gebote stehen. Von den Patienten, die wir in dieser Weise behandelten, blieb niemals einer fort, alle stellten sich pünktlich zur bestimmten Zeit wieder ein und waren voll des Lobes über die Wirksamkeit unserer Massnahme. Anormale Säureverhältnisse können wir nur durch chemische Untersuchung feststellen und dann unser therapeutisches Handeln darnach einrichten.

Ist nun der Magensaft entnommen, so muss er vor allen Dingen auf Salzsäure geprüft werden. Hier fragt es sich, welche Methoden kommen in Betracht und sind zu empfehlen. Für die qualitative Bestimmung eignet sich das Reagens von Günzburg oder von Boas, für die Augenblicksdiagnose das Congopapier. Gut ist es mit beiden Reagentien zu prüfen, da man sich bekanntlich nie mit einer Probe begnügen soll. Will man dann noch eine quantitative Untersuchung anschliessen, so erhält man am schnellsten ein sicheres Resultat durch das Sjöqvistsche Verfahren. Leo erwähnt in seiner oben erwähnten Abhandlung, man brauche dazu die Einrichtung eines Laboratoriums. Meiner Meinung nach kann man auch ohne dem auskommen. Hat man eine Platin- oder Silberschale, so ist es leicht, ohne jede Schwierigkeit die Methode zur Ausführung zu bringen und es wird Jedem gelingen nach wenigen Versuchen in der Handhabung derselben eine praktische Fertigkeit zu erlangen.

Es ist in hohem Grade wünschenswert, dass auch seitens des praktischen Arztes die „unberechtigte Scheu“ vor der Einführung des Magenschlauches abgelegt und der Untersuchung des Mageninhaltes mehr Interesse als bisher zugewandt werde. An geeigneten Untersuchungsmethoden mangelt es wahrlich nicht.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. A. Ewald, für seine freundliche Anregung und gütige Unterstützung, welche er mir bei der vorliegenden Arbeit zu teil werden liess, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Thesen.

I.

Die quantitative Bestimmung der freien Salzsäure im Mageninhalt nach Sjöqvist ist entschieden die sicherste und für den praktischen Arzt am leichtesten verwendbare Methode.

II.

In Fällen von Ascites durch Behinderung des Pfortaderkreislaufes ist die möglichst frühe Punktion des Ascites zu empfehlen.

III.

Für das Studium der Medizin ist eine Gleichberechtigung des Realgymnasiums mit dem Gymnasium anzustreben.

Lebenslauf.

Verfasser, Albert Meyer, Sohn des verstorbenen Apothekers Meyer, evangelischer Religion, geboren am 28. Februar 1864 in Dessau, besuchte anfangs das dortige Gymnasium, später dasjenige in Guben, wo er Ostern 1886 das Zeugnis der Reife erhielt. Im April desselben Jahres wurde er bei der medizinischen Fakultät in Leipzig, im Oktober dieses Jahres bei derselben Fakultät in Berlin inskribiert. Nachdem er im Februar 1888 die ärztliche Vorprüfung bestanden, genügte er seiner Dienstpflicht mit der Waffe in der 8. Comp. des dritten Garde Regimentes zu Fuss in Berlin. Am 27. Februar 1890 absolvierte er das Examen rigorosum. Vom 1. Mai 1889 bis Mitte April d. J. famulierte er auf der inneren Abteilung, teils in der Poliklinik, teils auf der Station des Augusta-Hospitals unter Herrn Professor Ewald.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen, Kliniken und Kurse folgender Herren:

In Leipzig: Braune, Leuckart, Wiedemann, Wisclicenus.

In Berlin: Bardeleben, von Bergmann, du Bois-Reymond, Ehrlich, Ewald, Fasbender, Gerhardt, Gusserow, Guttmann, Hartmann, Koch, Küster, L. Lewin, Liebreich, Martius, Mendel, Sell, Uhthoff, Veit, Virchow, Waldeyer, J. Wolff, M. Wolff.

Allen diesen Herren, seinen hochverehrten Lehrern, spricht Verfasser seinen aufrichtigsten Dank aus.